

氏名(本籍)	王興(中国)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第176号
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当者
学位授与の年月日	令和5年3月24日
学位論文題目	Development of Titanate-Based Mesocrystalline Nanocomposites for High-performance Lithium-Ion Battery Anode Materials
論文審査委員	(主査) 馮旗 (副査) 楠瀬尚史 (副査) 上村忍

## 論文内容の要旨

Lithium-ion batteries (LIBs) are the most used power device in our daily life. Graphite, as the commercial LIB anode, has some disadvantages to be solved for development of further high-performance LIBs, such as poor cycle performance and safety problems. It has been demonstrated that the mesocrystalline materials as LIBs anode can enhance the charge-discharge capacity and reaction kinetics, owing to that the interconnection of each oriented nanocrystals, nanoporous property and single-crystal-like structure. However, only a few of studies have been reported on the mesocrystalline LIB anode materials and the  $\text{Li}^+$  insertion/extraction reaction mechanism of mesocrystalline materials in LIBs with enhanced performance is unclear. Therefore, development of mesocrystalline materials as lithium-ion battery anode materials is an expective approach to solve existing problems of commercial graphite anode of LIBs. The present dissertation focuses on titanate-based mesocrystalline nanocomposites as LIBs anode materials to explore the  $\text{Li}^+$  insertion/extraction reaction mechanism in mesocrystalline materials.

In the present dissertation, a topochemical synthesis process was developed for the preparation of various titanate-based mesocrystalline nanocomposites, including  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposites, from the layered titanate  $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$  (HTO) precursor and the  $\text{H}_2\text{O}_2$ -modified layered titanate ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -HTO) precursor. The nanostructure and formation mechanism as well as electrochemical  $\text{Li}^+$  insertion/extraction reaction mechanism of these titanate-based mesocrystalline nanocomposites were systemically studied. The electrochemical

performance results reveal that mesocrystalline nanocomposites exhibit an extremely enhanced reversible specific capacity as the anode material than that of corresponding polycrystalline nanocomposites. This new insight would open a new avenue to the application of mesocrystalline materials in the high-performance LIBs anode and cathode. This dissertation is composed of five chapters as follows:

In Chapter I, the general introduction to the LIBs anode materials, soft chemical reactions and layered metal oxides are given. The emphasis point is focused on mesocrystalline materials and topochemical synthesis. Furthermore, the purposes of this dissertation are also presented.

In Chapter II, the mesocrystalline  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite were prepared using the layered titanate acid  $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$  (HTO) precursor. The formation mechanism of the mesocrystalline  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  was given. The  $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment of HTO ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -HTO) caused that more  $\text{Co}^{2+}$  were intercalated into the interlayer by  $\text{H}^+/\text{Co}^{2+}$  exchange reaction resulting the formation of a sandwich layered structure by stacking HTO layer and  $\text{Co}(\text{OH})_{2-x}^{\text{x}+}$  layer. This sandwich layered structure was topotactically transformed into the mesocrystalline  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite by heat-treatment at above 600 °C. The SAED result suggests that the  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite is constructed from [010]-oriented  $\text{CoTiO}_3$  nanocrystals and [110]-oriented rutile  $\text{TiO}_2$  nanocrystals. The electrochemical results indicate that mesocrystalline  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite exhibits an extremely enhanced anode capacity of about 400 mAh/g for LIB, which is two times higher than that of polycrystalline  $\text{CoTiO}_3$ . The results demonstrate that the mesocrystalline nanocomposite is a promising LIBs anode material.

In Chapter III, firstly we found that  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HTO can be exfoliated into its nanosheets for the first time and the exfoliation reaction is much quicker than that of the original HTO. By reaction with  $\text{Ni}^{2+}$  solution,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HTO nanosheets were assembled to HTO/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sandwich layered structure that can be transformed to a polycrystalline  $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite with sheetlike morphology and high  $\text{NiTiO}_3$  content by heat-treatment. A mesocrystalline  $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite with platelike morphology was obtained by heat-treatment of a  $\text{Ni}^{2+}$ -exchanged  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HTO. The electrochemical results reveal that  $\text{NiTiO}_3$  nanocrystals in the mesocrystalline  $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite exhibits a much larger reversible specific capacity than those in polycrystalline nanocomposite as LIB anode material. A  $\text{Li}^+$  intercalation/deintercalation reaction mechanism for mesocrystalline materials in LIBs is proposed, which is significant for development of high-performance anode materials.

In Chapter IV, mesocrystalline  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposites were synthesized by heat treatment of sandwich layered HTO/ $\beta$ - $\text{MnOOH}$  in air and  $\text{H}_2/\text{Ar}$  atmospheres, respectively. The sandwich layered HTO/ $\beta$ - $\text{MnOOH}$  can be prepared by

Mn<sup>2+</sup>-exchange treatment of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HTO. Polycrystalline Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and MnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared also by heat-treatment of Mn<sup>2+</sup>-assembled H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HTO nanosheets in air and H<sub>2</sub>/Ar atmospheres, respectively. The electrochemical studies on the mesocrystalline and polycrystalline nanocomposites suggest that the mesocrystalline Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and MnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites show excellent rate performance and cycling stability as well as much larger specific capacity than that of polycrystalline nanocomposites due to the synergistic effect and the mesocrystalline effect. This work proposes a new concept of mesocrystalline effect to enhance performance of anode material for LIBs using the mesocrystalline nanocomposites. In chapter V, a summary of the present study and an outlook are given. The contribution of this work to future studies on titanate-based and other metal-oxides-based mesocrystalline materials and their applications in LIBs and other fields are mentioned.

## 審査結果の要旨

本学位論文は、近年注目される電気自動車やモバイルデバイス等に欠かせないリチウムイオン二次電池の更なる安全性向上と大容量化を実現するため、一連の金属酸化物メソクリスタルを利用したリチウムイオン二次電池負極材料の合成および特性評価に関する研究を行った。本学位論文は5章から構成され、各章の概要は次の通りである。

第1章では、リチウムイオン二次電池負極材料の分類と特性、メソクリスタルの合成と応用、メソクリスタル負極材料に関するこれまでの研究開発の概要、動向および課題について述べた。さらに本研究の目的と該当研究分野における位置づけを説明した。

第2章では、CoTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>メソクリスタルナノ複合体を層状チタン酸(HTO)のイオン交換反応とトポタクチック構造変換反応で合成した。ナノ構造解析によりメソクリスタルナノ複合体はCoTiO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>のナノ結晶から構成され、すべてのCoTiO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>ナノ結晶はそれぞれ同じ配向性を示すことを解明した。さらにCoTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>メソクリスタルナノ複合体の生成反応メカニズムも解明した。また、CoTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>メソクリスタルナノ複合体のリチウムイオン二次電池負極材料としての充放電特性を調べた。CoTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>メソクリスタルナノ複合体はCoTiO<sub>3</sub>多結晶より2倍高い充放電容量を示し、メソクリスタルナノ複合体は有望的な負極材料であることを実証した。

第3章では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理したHTOからNiTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>メソクリスタルナノ複合体を合成した。さらに剥離したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HTOナノシートからNiTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>多結晶ナノ複合体を合成した。メソクリスタルナノ複合体と多結晶ナノ複合体のナノ構造解析を行い、ナノ複合体の形成メカニズムを解明した。合成したNiTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>メソクリスタルナノ複合体と多結晶ナノ複合体の充放電特性評価を行った結果、メソクリスタルナノ複合体のNiTiO<sub>3</sub>ナノ結晶は多結晶ナノ複合体のNiTiO<sub>3</sub>ナノ結晶よりかなり高い充放電容量を示すことが明らかになった。メソクリ

スタルナノ複合体における  $\text{Li}^+$  の拡散速度が速く、メソクリスタル効果が顕著であることを解明した。

第4章では、更なる充放電容量を向上させるため、理論容量の高い  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  のメソクリスタルナノ複合体の合成を行い、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  メソクリスタルナノ複合体と多結晶ナノ複合体および  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  多結晶の充放電特性比較を行った。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  多結晶の初期充放電容量が高いが、充放電サイクル数の増加に伴い、容量が迅速に低下した。一方、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体の充放電容量は非常に高い安定性を保ち、ナノ複合体のシナジー効果が顕著に現れた。さらに  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  メソクリスタルナノ複合体は多結晶ナノ複合体より2倍高い充放電容量を示し、顕著なメソクリスタル効果を示した。また、電気化学評価によりメソクリスタルナノ複合体では迅速な  $\text{Li}^+$  拡散に加え、多孔性ナノ構造に由来する高い疑似充放電容量はメソクリスタル効果による容量向上に重要な部分を占めていると示唆された。この結果からメソクリスタルナノ複合体を利用すれば、高い安定性大容量負極材料を実現できることを実証した。

第5章では、本研究の結果と結論についてまとめ、今後の展望について述べた。

上述のように、本学位論文は、各種メソクリスタルナノ複合体の新規合成法、反応メカニズム、充放電反応特性、充放電容量向上のメカニズム等の基礎学問に新たな知見を加えた。さらにメソクリスタルナノ複合体を利用した負極材料の充放電容量向上の手法を確立し、更なる負極材料の安全性向上と大容量化を探索する方向性を与えた。これらの成果は、基礎研究と実用的な材料開発に価値のあるものと評価できる。

本学位論文では、研究の着想から各種メソクリスタルナノ複合体の合成、電池特性評価、反応メカニズムの解明等の一連の研究が論理的にまとめられている。その主な研究内容は、イギリス化学会とアメリカ化学会の論文誌 ACS Applied Energy Materials (Impact factor: 7.0)、Inorganic Chemistry Frontiers (Impact factor: 7.8)、Nanoscale (Impact factor: 8.3) に筆頭著者論文3編が発表され、その学術的価値とオリジナル性は国際的にも認められている。以上のことから、本学位審査委員会は博士学位論文に値するものと評価した。

## 最終試験結果の要旨

令和5年2月7日に本学位論文の公聴会において約55分の口頭発表を行った後、約50分の質疑応答を行い、その後、学位申請者に対する最終試験を行った。

口頭発表において学位申請者は、①研究背景と研究目的、② $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  メソクリスタルナノ複合体および多結晶ナノ複合体の合成と電池特性比較、③メソクリスタルナノ複合体の生成メカニズムおよび充放電容量増大のメカニズムに関する研究結果、さらに研究結果から得られた結論について説明した。

また、質疑応答では、

①  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  メソクリスタルナノ複合体の充放電容量は、 $\text{CoTiO}_3$  の含有量の増加に伴い

直線的に増加するか。

- ② 充放電特性評価では電極と電池がどのように作製されたか。電極の中ではメソクリスタルナノ複合体粒子の配向性がどのようになっているか。その配向性による充放電への影響について、どのように考えているか。
- ③ メソクリスタルナノ複合体の充放電容量増大におけるメソクリスタル効果とシナジー効果はどのように機能するか。
- ④ 充放電サイクル安定性を影響する要素は何か。
- ⑤ 充放電容量は充放電サイクル回数の増加に伴い増大する理由は何か。
- ⑥  $\text{H}_2\text{O}_2$ 処理した層状チタン酸は高い $\text{Ni}^{2+}$ 等のイオン交換容量を示した理由は何か。それを説明する実験結果による証拠があるか。
- ⑦ メソクリスタルナノ複合体と多結晶ナノ複合体との比較が行ったが、単結晶との比較を行ったか。シナジー効果は何か。
- ⑧ EDSマッピングによるメソクリスタルナノ複合体におけるナノ粒子の識別やナノ粒子の分布状態の確認は可能か。
- ⑨  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ メソクリスタルナノ複合体は最も高い性能をしめしたが、その理由は何か。

等、多岐にわたる質問があった。学位申請者はこれら質問に対して実験結果や文献報告の結果に基づいて自身の見解を述べ、適切に回答した。

最終試験においては、審査委員から学位論文に関する質疑を行い、研究内容の確認を行った。学位申請者はこれらの質問にも適切に回答した。

上述の公聴会および最終試験における研究内容説明および質疑応答から、学位申請者は研究テーマの設定、課題解決の手法の選択、問題解決の知識と技能に加え、研究結果をまとめ、説明する能力があり、博士学位に値する知識と能力を備えていると本学位審査委員会は判断し、最終試験を合格と評価した。